

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1978

УДК 541.64 : 542.952

К РАСЧЕТУ КОНСТАНТ СКОРОСТИ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

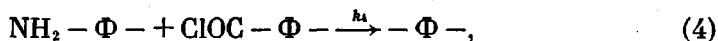
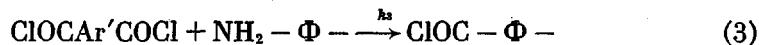
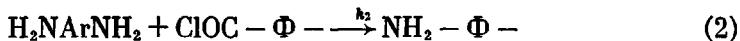
Курицын Л. В., Соколов Л. Б., Гитис С. С.

На основе корреляционных соотношений, полученных для реакционных серий монофункциональных соединений, дано уравнение, позволяющее удовлетворительно описать начальные стадии поликонденсации ароматических диаминов с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот.

Особенностью начальных стадий многих поликонденсационных процессов является неподчинение принципу Флори (независимость реакционной способности функциональных групп от длины цепи, т. е. от глубины процесса). Для необратимых процессов поликонденсации (когда величина молекулярной массы полимера определяется кинетическими факторами) указанная особенность может быть обусловлена изменением реакционной способности функциональных групп в ходе процесса, например для поликонденсации мономеров ароматического ряда. Среди таких мономеров большое теоретическое и практическое значение имеют ароматические диамины и дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот.

В настоящей статье рассмотрен один из возможных путей прогнозирования кинетики начальной стадии поликонденсации указанных мономеров.

Ароматические диамины и дихлорангидриды некоторых ароматических дикарбоновых кислот (терефталевой, изофталевой) относятся, как было показано ранее [1, 2], к бифункциональным соединениям с зависимыми функциональными группами, и для таких соединений процесс поликонденсации может быть выражен уравнениями



где k_1 , k_2 , k_3 и k_4 — константы скорости соответствующих стадий*.

Константы взаимодействия функциональных групп в реакциях (1) — (4) k_1' , k_2' , k_3' и k_4' связаны с k_1 , k_2 , k_3 и k_4 соотношениями: $k_1=4k_1'$, $k_2=2k_2'$, $k_3=2k_3'$ и $k_4=k_4'$ [3].

* В уравнениях (1) — (4) буквой Φ обозначены фрагменты полимерной молекулы, ответственные за реакционную способность функциональных групп $-\text{NH}_2$ или $-\text{COCl}$.

Для расчета k_1' , k_2' , k_3' и k_4' было использовано уравнение *

$$\lg k' = \lg k_{00} + \rho\sigma^- + \rho'\sigma^+ + RS + q(1 + \sigma^+ \cdot S) + \\ + \frac{E_0 - 1370[\rho\sigma^- + \rho'\sigma^+ + RS + q(1 + \sigma^+ \cdot S)]}{4,575} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

где k_{00} — константа скорости ацилирования анилина бензоилхлоридом в бензole при 25°; σ^- и σ^+ — постоянные заместителей соответственно в монозамещенном анилине и монозамещенном бензоилхлориде; $S = \lg(k_0/k_{00})$, где k_0 — константа скорости ацилирования анилина бензоилхлоридом в *j*-растворителе при 25°; ρ , ρ' и R — постоянные, учитывающие чувствительность реакции к влиянию заместителя в монозамещенном анилине, заместителя в монозамещенном бензоилхлориде и растворителя соответственно; q — перекрестный член; T — температура; E_0 — энергия активации анилина с бензоилхлоридом в бензole. Численные значения параметров: $\lg k_{00} = -1,17$, $\rho = -2,75$, $\rho' = 0,98$, $R = 1,08$, $q = 0,2$ и $E_0 = 7460$ кал/моль.

Параметр S характеризует влияние растворителя на реакционную способность амино- и хлорангидридных групп рассматриваемой реакционной серии. Он определяется на основе экспериментальных кинетических данных стандартной реакции анилина с бензоилхлоридом.

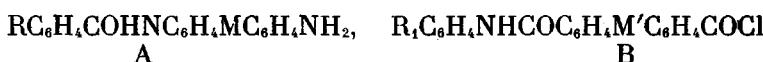
В табл. 1 приведены значения S , заимствованные из работы [3].

Таблица 1

Значения $S = \lg(k_0/k_{00})$

Растворитель	S	Растворитель	S
<i>n</i> -Ксиол	-0,16	Анизол	0,64
Мезитилен	-0,16	Нитробензол	1,19
<i>m</i> -Ксиол	-0,15	Метилаль	1,25
Толуол	-0,14	<i>o</i> -Нитроанизол	1,39
<i>o</i> -Ксиол	-0,07	Дизтилкетон	1,42
Диизоамиловый спирт	-0,04	Бензонитрил	1,51
Бензол	0	Нитрометан	1,60
Хлорбензол	0,01	Этилацетат	1,63
Хлороформ	0,03	Метилэтилкетон	1,68
Бромбензол	0,08	Циклогексанон	1,78
Дибутиловый эфир	0,08	Бензофенон	1,81
1-Хлорнафталин	0,33	Ацетон	1,81
Диэтиловый эфир	0,41	Тетрагидрофuran	1,83
1-Бромнафталин	0,43	Ацетофенон	1,85
Хлористый метилен	0,45	Диоксан	1,93
Фенетол	0,45	Ацетонитрил	2,14
		N,N-Диметилацетамид	2,90

Основной трудностью использования уравнения (1) для расчета k_1' , k_2' , k_3' и k_4' является отсутствие в литературе значений σ^- и σ^+ фрагментов полимерных молекул и недостаточное количество данных по σ^- и σ^+ заместителей, содержащих амино- и хлорангидридные группы [4]. С целью оценки этих величин были предприняты исследования реакционной способности аминогрупп ароматических диаминов и хлорангидридных групп дихлорангидридов дикарбоновых кислот [1–3]. В качестве промежуточных продуктов этих реакций образовывались амины и хлорангидриды следующего строения **:



* Это уравнение получено на основе экспериментального определения констант скоростей ацилирования в нескольких реакционных сериях [3].

** Здесь М и М' — мостиковые группы: O, SO₂, CO, C₆H₄ и др.

Таблица 2

Значения σ^- заместителей некоторых концевых фрагментов

Заместитель в <i>пара</i> - положении	$\sigma^- (\pm 0,03)$	Заместитель в <i>пара</i> - положении	$\sigma^- (\pm 0,03)$
$-\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	-0,28	$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0,04
$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	-0,15	$-\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0,06
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	-0,12	$-\text{CH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0,06
$-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	-0,03	$-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0,10
$-\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0	$-\text{SOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0,42
$-\text{NHCOOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0	$-\text{COC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0,48
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0,01	$-\text{COOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0,52
$-\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0,03	$-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4'$	0,80

Таблица 3

Уравнения для расчета σ^- -фрагментов строения $4-(\text{M}'\text{C}_6\text{H}_4\text{COHNC}_6\text{H}_4\text{M}')-4'$ *, содержащих концевую аминогруппу

$-\text{M}-$	Уравнение	$-\text{M}-$	Уравнение
-	$\sigma^- = 0,11 + 0,061 \sigma_{\text{M}'}^0$ **	$-\text{SO}-$	$\sigma^- = 0,52 + 0,054 \sigma_{\text{M}'}^0$
$-\text{CH}_2-$	$\sigma^- = 0,13 + 0,040 \sigma_{\text{M}'}^0$	$-\text{SO}_2-$	$\sigma^- = 0,91 + 0,075 \sigma_{\text{M}'}^0$
$-\text{O}-$	$\sigma^- = -0,16 + 0,038 \sigma_{\text{M}'}^0$	$-\text{CO}-$	$\sigma^- = 0,61 + 0,106 \sigma_{\text{M}'}^0$
$-\text{S}-$	$\sigma^- = 0,19 + 0,070 \sigma_{\text{M}'}^0$	$-\text{SO}_2-$ ***	$\sigma^- = 0,57 + 0,070 \sigma_{\text{M}'}^0$

* Стрелкой указано, с какой стороны фрагмента находится аминогруппа.

** Учитывая слабую зависимость σ^- от $\sigma_{\text{M}'}^0$, можно использовать вместо $\sigma_{\text{M}'}^0$, величину

$\sigma_{\text{M}'}^0 - \text{CH}_3$ или $\sigma_{\text{M}'}^0 - \text{C}_6\text{H}_5$.

*** Фрагмент $3-(\text{M}'\text{C}_6\text{H}_4\text{COHNC}_6\text{H}_4-\text{M}')=3'$.

Таблица 4

Значения σ^+ заместителей и фрагментов, содержащих концевую хлорангидридную группу

Заместитель	σ^+	Фрагмент *	σ^+
3-COCl	0,66	$3-\text{COHNC}_6\text{H}_4\text{M}'-$	$0,71 - 0,14 \sigma_{\text{M}'}^+$
4-COCl	0,78	$4-\text{COHNC}_6\text{H}_4\text{M}'-$	$0,47 - 0,42 \sigma_{\text{M}'}^+$
$4-\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COCl}-4'$	0,58	$4-\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COHNC}_6\text{H}_4-$	0,56
$4-\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}-4'$	-0,04	$4-\text{OC}_6\text{H}_4\text{COHNC}_6\text{H}_4-$	0,03

* Стрелкой указано, с какой стороны находится хлорангидридная группа.

Было установлено, что передача электронных эффектов от R (R_i) к функциональной группе $-\text{NH}_2(-\text{COCl})$ соединений А или В незначительна. В этой связи принято, что группа атомов $-\text{M}'-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_4-\text{M}-(\text{M}'-\text{NHCOOC}_6\text{H}_4-\text{M}-)$ полностью определяет реакционную способность указанных функциональных групп. Такие группы атомов имеются в полимерных молекулах при ацилировании диаминов хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот, и они названы нами фрагментами. На основании кинетических данных ацилирования соединений А и В были рассчитаны σ^- и σ^+ ряда фрагментов. Используя кинетические данные по реакционной способности аминогрупп диаминов и хлорангидридов групп дихлорангидридов дикарбоновых кислот, определены также σ^- и σ^+ ряда заместителей, содержащих амино- и хлорангидридные группы. Значения σ^- и σ^+ приведены в табл. 2—4.

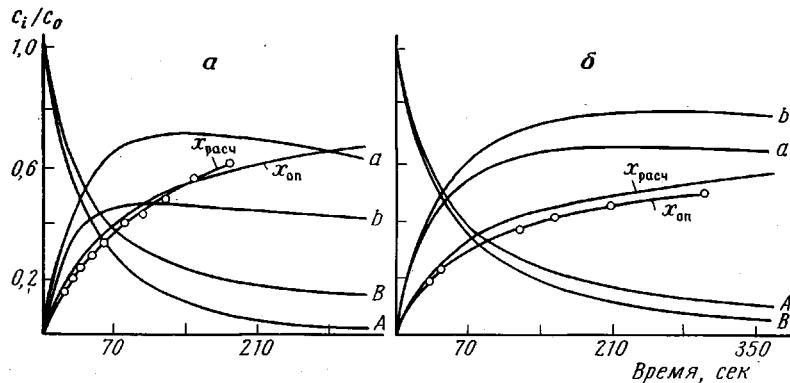
Таблица 5

Значение констант скоростей реакций начальных стадий поликонденсации некоторых необратимых процессов полиамидирования
(л·моль⁻¹·сек⁻¹)

Диамин+дихлорангидрид	Растворитель, Т, °С	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₃	<i>k</i> ₄	<i>k</i> ₁ '/ <i>k</i> ₄ '
3-NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂ -3'+3-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Диоксан, 35°	17,4	8,72	5,64	2,82	1,55
3-NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂ -3'+4-CIOCC ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ COCl-4'	Циклогексанон, 10°	4,40	2,00	1,38	0,62	1,78
4-NH ₂ C ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-CIOCC ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ COCl-4'	N,N-Диметилацетамид, 20°	24,0	13,5	5,20	3,30	1,82
4-NH ₂ C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-CIOCC ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ COCl-4'	Бензонитрил, 10°	68,0	41,8	15,2	8,70	1,95
4-NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-CIOCC ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ COCl-4'	Анисол, 45°	0,032	0,019	0,0066	0,0041	1,95
4-NH ₂ C ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-CIOCC ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ COCl-4'	N,N-Диметилацетамид, 10°	1,87	1,45	0,34	0,22	2,43
4-NH ₂ C ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-CIOCC ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ COCl-4'	Этилацетат, 15°	13,5	8,54	2,52	1,55	2,47
4-NH ₂ C ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-CIOCC ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ COCl-4'	Ацетофенон, 35°	25,2	12,0	5,38	2,57	2,45
4-NH ₂ C ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Анисол, 40°	14,5	7,26	2,82	1,41	2,56
4-NH ₂ C ₆ H ₄ SOC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+3-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Метилэтилкетон, 10°	9,84	4,92	1,82	2,15	2,80
4-NH ₂ C ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+3-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Ацетон, 10°	9,20	4,60	1,38	0,69	3,32
4-NH ₂ C ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-CIOCC ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ COCl-4'	Этилацетат, 25°	6,80	2,96	1,05	0,51	3,32
4-NH ₂ C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ NH ₂ -4'+3-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Анисол, 20°	20,6	3,24	2,04	1,45	3,55
4-NH ₂ C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-CIOCC ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ COCl-4'	Амилацетат, 15°	27,7	10,5	2,35	1,45	4,78
4-NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Ацетонитрил, 20°	42,0	3,72	13,5	1,20	8,75
4-NH ₂ C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Анисол, 10°	44,2	5,24	10,6	1,25	8,85
4-NH ₂ C ₆ H ₄ SOC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Бензонитрил, 45°	23,0	2,64	5,14	0,58	10,0
4-NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Ацетонитрил, 35°	9,40	0,85	1,91	0,17	13,5
4-NH ₂ C ₆ H ₄ SOC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Циклогексанон, 15°	22,0	2,00	4,48	0,40	16,2
4-NH ₂ C ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ NH ₂ -4'+4-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	Ацетофенон, 15°	17,9	1,59	2,76	0,25	18,2

Используя значения σ^- , σ^+ и S из табл. 2–4, по уравнению (I) были рассчитаны k_1' , k_2' , k_3' и k_4' , а затем и k_1 , k_2 , k_3 и k_4 20 процессов поликонденсации диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в неводных средах при различных температурах (табл. 5).

При рассмотрении табл. 5 следует, что соотношение констант скорости отдельных стадий зависит от природы диамина и хлорангидрида дикарбоновой кислоты.



Изменение концентрации:

a — 4, 4'-диаминобензофенона (A), дихлорангидрида 4, 4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты (B), полимерных фрагментов, содержащих амино-(a) и хлорангидридные группы (e) и степени превращения x в ходе поликонденсационного процесса в N, N'-диметилацетамиде при 20°; *b* — 4, 4'-диаминодифенилсульфоксида (A), дихлорангидрида терефталевой кислоты (B), полимерных фрагментов, содержащих амино-(a) и хлорангидридные (e) группы, а также степени превращения (x) в ходе поликонденсационного процесса в циклогексаноне при 15°. Сплошные линии — рассчитанные, точки — экспериментальные данные

Из табл. 5 видно также, что в зависимости от природы использованных соединений значение величины k_1'/k_4' , характеризующей отклонение системы от «идеального» случая, предложенного Флори ($k_1'/k_4'=1$), для исследованных систем достаточно велико и достигает 18. В общем случае величина k_1'/k_i' ($i=2 \dots 4$) может быть определена по уравнению

$$\lg \frac{k_1'}{k_i} = \rho \Delta \sigma^- + \rho' \Delta \sigma^+ + q \Delta \sigma^+ \cdot S - \frac{1370 (\rho \Delta \sigma^- + \rho' \Delta \sigma^+ + q \Delta \sigma^+ \cdot S)}{4,575} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right), \quad (II)$$

где $\Delta \sigma^-$ и $\Delta \sigma^+$ равны разности значений σ^- (σ^+) заместителей у мономеров и фрагментов. Из уравнения (II) следует, что относительная реакционная способность хлорангидридных групп мономеров и хлорангидридных групп, связанных с фрагментами, зависит не только от строения реагентов, но и от природы растворителя.

На основе значений констант скоростей реакций (1) — (4), составляющих начальную стадию поликонденсации, можно рассчитать кинетические кривые поликонденсации (в координатах глубина превращения — время) для соответствующих процессов.

Скорость изменения концентрации мономеров и полимерных фрагментов, содержащих амино- и хлорангидридные группы, в ходе протекания реакций (1) — (4) описывается системой четырех дифференциальных уравнений

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 c_0 AB - k_2 c_0 Ab \quad (III)$$

$$\frac{dB}{dt} = -k_1 c_0 AB - k_3 c_0 Ba \quad (IV)$$

$$\frac{da}{d\tau} = k_1 c_0 AB - k_3 c_0 Ba - k_4 c_0 ab \quad (V)$$

$$\frac{db}{d\tau} = k_1 c_0 AB - k_2 c_0 Ab - k_4 c_0 ab, \quad (VI)$$

где A , B , a и b — концентрации диамина, хлорангидрида дикарбоновой кислоты, полимерных фрагментов, содержащих амино- и хлорангидридные группы соответственно (все концентрации выражены в долях от начальной концентрации мономера c_0).

Система уравнений (III) — (VI) при известных значениях k_1 , k_2 , k_3 и k_4 была решена с помощью ЭЦВМ «Наири-2». Некоторые результаты расчета представлены в виде графиков на рисунке. Здесь же помещены графики зависимости степени превращения $x_{\text{расч}}$ функциональных групп от времени, рассчитанные по формуле $x_{\text{расч}} = A + a/2$, а также опытные значения $x_{\text{оп}}$ (в виде точек). Сравнение $x_{\text{расч}}$ и $x_{\text{оп}}$ для всех 20 процессов (табл. 5) показало, что они находятся в удовлетворительном согласии между собой. Точность констант скорости по уравнению (I), как показано ранее [2] и подтверждено данными настоящей работы, в большинстве случаев не ниже $\pm 0,15$ логарифмических единиц.

Следовательно, пользуясь корреляционными уравнениями, полученными на основе реакционных серий монофункциональных соединений, и значениями приведенных в статье величин σ^- и σ^+ , можно с достаточной точностью описать кинетику начальных стадий поликонденсации (до $x=0,6$) соответствующих функциональных соединений.

Указанные в табл. 5 ароматические диамины и дихлорангидриды дикарбоновых кислот очищали по методике, приведенной в работах [1, 2]. Растворители подвергали очистке и сушили, как в [3]. Методика проведения кинетического опыта аналогична описанной ранее [5].

Во всех кинетических опытах в качестве акцептора хлористого водорода использовали трибензиламин. Специальными опытами было показано, что трибензиламин не обладает катализитическими свойствами.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол
Ивановский государственный
университет

Поступила в редакцию
20 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А14, 2028, 1972.
2. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, А. И. Иванов, Высокомолек. соед., Б16, 532, 1974.
3. Л. В. Курицын, Докторская диссертация, Иваново, Химико-технол. ин-т, 1975.
4. Л. В. Курицын, Изв. вузов СССР, Химия и химич. технол., 17, 685, 1974.
5. Н. К. Воробьев, Л. В. Курицын, Изв. вузов СССР, Химия и химич. технол., 7, 34, 1964.

ON THE CALCULATION BY MEANS OF THE CORRELATION EQUATIONS OF THE INITIAL STAGES OF POLYCONDENSATION PROCESSES

Kuritsyn L. V., Sokolov L. B., Gitis S. S.

Summary

An equation has been derived on the basis of the correlation ratios obtained for the reaction series of monofunctional compounds. This equation permits satisfactory description of the initial polycondensation stages of aromatic diamines with aromatic dicarboxylic acid chlorides.